

Rec'd PCT/PTO 29 MAR 2003

PCT/JP03/12267

25.09.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 9月30日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-285466

[ST. 10/C]: [JP2002-285466]

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社ブリヂストン

REC'D 13 NOV 2003

REC'D 13 NOV 2003

WIPO

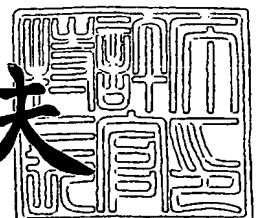
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P233029

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08L 21/00

【発明の名称】 ゴム-カーボンナノチューブ複合体及びその製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社 ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 菊池 正美

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社 ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 相澤 聡

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】 100059258

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712186

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム-カーボンナノチューブ複合体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ゴム成分と複数のカーボンナノチューブとを含んでなるゴム-カーボンナノチューブ複合体において、該カーボンナノチューブが前記複合体中で所定の方向に配向すると共に、少なくとも一部のカーボンナノチューブが互いに接触し、配向方向に直交する二平面で区切られる両端間で一端から他端まで連続していることを特徴とするゴム-カーボンナノチューブ複合体。

【請求項 2】 前記カーボンナノチューブは、長さが $0.1\sim 30\mu\text{m}$ で、直径が $10\sim 300\text{nm}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム-カーボンナノチューブ複合体。

【請求項 3】 前記カーボンナノチューブの配合量が、前記ゴム成分100質量部に対して $5\sim 100$ 質量部であることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム-カーボンナノチューブ複合体。

【請求項 4】 前記ゴム成分がブチルゴムであることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム-カーボンナノチューブ複合体。

【請求項 5】 前記ゴム-カーボンナノチューブ複合体は、カーボンナノチューブの配向方向の熱伝導率が $0.15\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム-カーボンナノチューブ複合体。

【請求項 6】 ゴム成分とカーボンナノチューブとを混練し、該混練物を押出機から押し出し、該押出物を押出速度より速い延伸速度で延伸することを特徴とするゴム-カーボンナノチューブ複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴム-カーボンナノチューブ複合体及びその製造方法に関し、特に、熱伝導性の高いゴム-カーボンナノチューブ複合体に関する。

【0002】

【従来の技術】

ゴム等の弾性体は、繰り返し変形すると発熱することが知られている。そのため、作動により変形の繰り返される機械部品や転動により変形の繰り返されるタイヤとしてゴム等の弾性体を用いると、該機械部品やタイヤは大きく発熱する。ゴムは一般に熱伝導率の低い材料であるため、発生した熱を蓄え、ゴム自体が高温になる。ゴムは高温になるに従い劣化が促進されるため、発生した熱を速やかに除く必要がある。

#### 【0 0 0 3】

これに対し、ゴム成分に該ゴム成分よりも熱伝導率の高い充填材等を配合することにより、熱伝導性を向上させることが行われているが、十分な効果を得るには配合量をかなり増やす必要があり、結果として充填材の分散が不均一になったり、力学物性が低下する等の問題があった。

#### 【0 0 0 4】

##### 【特許文献 1】

特開平 7 - 3 2 4 1 4 6 号公報

##### 【特許文献 2】

特開 2 0 0 2 - 2 0 5 4 9 号公報

##### 【特許文献 3】

特開 2 0 0 2 - 4 7 0 0 9 号公報

#### 【0 0 0 5】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、多量の充填材を配合することなく、熱伝導性を著しく向上させたゴム複合体を提供することにある。また、本発明の他の目的は、かかるゴム複合体の製造方法を提供することにある。

#### 【0 0 0 6】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討した結果、ゴム成分に熱伝導の高いカーボンナノチューブを配合し、更に該カーボンナノチューブを一方向に配向させ、且つカーボンナノチューブ同士を接触させることにより、熱伝導性が大きく向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

## 【0007】

即ち、本発明のゴム-カーボンナノチューブ複合体は、ゴム成分と複数のカーボンナノチューブとを含んでなり、該カーボンナノチューブが前記複合体中で所定の方向に配向すると共に、少なくとも一部のカーボンナノチューブが互いに接触し、配向方向に直交する二平面で区切られる両端間で一端から他端まで連続していることを特徴とする。

## 【0008】

本発明のゴム-カーボンナノチューブ複合体の好適例においては、前記カーボンナノチューブは、長さが $0.1\sim 30\mu\text{m}$ で、直径が $10\sim 300\text{nm}$ である。

## 【0009】

本発明のゴム-カーボンナノチューブ複合体の他の好適例においては、前記カーボンナノチューブの配合量は、ゴム成分100質量部に対して $5\sim 100$ 質量部である。

## 【0010】

本発明のゴム-カーボンナノチューブ複合体の他の好適例においては、前記ゴム成分はブチルゴムである。

## 【0011】

本発明のゴム-カーボンナノチューブ複合体の他の好適例においては、前記ゴム-カーボンナノチューブ複合体は、カーボンナノチューブの配向方向の熱伝導率が $0.15\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上である。

## 【0012】

また、本発明のゴム-カーボンナノチューブ複合体の製造方法は、ゴム成分とカーボンナノチューブとを混練し、該混練物を押出機から押し出し、該押出物を押出速度より速い延伸速度で延伸することを特徴とする。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のゴム-カーボンナノチューブ複合体においては、複数の熱伝導率の高いカーボンナノチューブが所定の方向に配向すると共に、少なくとも一部が互いに接触し、配向方向に直交する二平面で区切

られる両端間で一端から他端まで連続しているため、該複合体は熱伝導性が著しく高い。

#### 【0014】

本発明のゴム-カーボンナノチューブ複合体を構成するゴム成分としては、天然ゴム；乳化重合スチレン-ブタジエンゴム、溶液重合スチレン-ブタジエンゴム、高シス-1, 4ポリブタジエンゴム、低シス-1, 4ポリブタジエンゴム、高シス-1, 4ポリイソプレンゴム等の汎用合成ゴム；ニトリルゴム、水添ニトリルゴム、クロロプレンゴム等のジエン系特殊ゴム；エチレン-プロピレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレン等のオレフィン系特殊ゴム；ヒドリンゴム、フッ素ゴム、多硫化ゴム、ウレタンゴム等の他の特殊ゴム等が挙げられる。この中でも、コストと性能のバランスの観点から天然ゴム及び汎用合成ゴムが好ましく、引張強力が低く練り易い、ガス透過性が低い、耐透過性で磁粉の耐食に有利、粘度が低く混練りし易い等の観点からブチルゴムが好ましい。

#### 【0015】

本発明のゴム-カーボンナノチューブ複合体を構成するカーボンナノチューブ(CNT)は、直径数nm～数百nm程度の炭素原子からなる構造体であり、通常のカーボンファイバー(CF)（平均直径 $5\mu\text{m}$ 以上、長さ $100\mu\text{m}$ 程度）の $10^{-3}$ 倍のオーダーの極微細なチューブ状構造を有する。カーボンナノチューブ自体の熱伝導率は、測定方法が確立していないため正確な数値が明らかではないが、その構造から理論的に推定され、非常に高いことが知られている。

#### 【0016】

本発明に用いるカーボンナノチューブは、長さが $0.1\sim 30\mu\text{m}$ のものが好ましく、 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ のものがより好ましい。 $0.1\mu\text{m}$ より短いものは、カーボンナノチューブ自体の熱伝導長が短いため端部が多く、カーボンナノチューブ同士を接触させ連続させるのが困難であり、 $30\mu\text{m}$ より長いものは、カーボンナノチューブがもつれて配向し難く、混練りも困難である。

#### 【0017】

また、カーボンナノチューブは、直径が $10\sim 300\text{nm}$ のものが好ましく、 $100\sim 25$

0nmのものがより好ましい。10nmより小さいものは、製造時の歩止まりが悪く生産性が悪いため高コストで汎用品としての使用が困難であり、300nmより大きいものは、表面積が小さく熱伝導性が悪い。

#### 【0018】

上記カーボンナノチューブは、プラズマCVD（化学気相成長）法、熱CVD法、表面分解法、流動気相合成法、アーク放電法等により合成されるものが好ましい。この中でも、量産性の観点から、流動気相合成法により合成されるものが特に好ましい。

#### 【0019】

本発明のゴム-カーボンナノチューブ複合体には、単層ナノチューブ及び多層ナノチューブの何れでも用いることができる。単層ナノチューブは束（バンドル）構造をとるが、1バンドル当りのチューブ数は特に制限されない。また、多層ナノチューブにおけるチューブ層数も特に制限されない。

#### 【0020】

本発明においては、市販品のカーボンナノチューブを適宜使用することができる。例えば、昭和電工社製気相法炭素繊維VGC F（登録商標）、米国マテリアルズテクノロジーズリサーチ（Materials, Technologies, Research(MTR)）社製のカーボンナノチューブを用いることができる。

#### 【0021】

上記カーボンナノチューブの配合量は、前記ゴム成分100質量部に対して5～100質量部が好ましい。5質量部未満では、カーボンナノチューブ同士の接触が少ないため熱伝導性の向上効果が低く、100質量部を超えると、混合や成形等における作業性が低下する。

#### 【0022】

本発明のゴム-カーボンナノチューブ複合体には、上述したゴム成分及びカーボンナノチューブの他、ゴム業界で通常使用される配合剤、例えば、充填材、加硫剤、加硫促進剤、補強材、老化防止剤、軟化剤を適宜配合することができる。

#### 【0023】

本発明のゴム-カーボンナノチューブ複合体においては、熱伝導率の高いカー



ボンナノチューブが前述のように所定の方に配向し、配向方向に直交する二平面で区切られる複合体の両端間で一端から他端まで互いに接触しながら連続しているため、熱が主にこれらカーボンナノチューブを通して複合体の一端から他端に効率的に熱移動するため、配向方向への熱伝導性は、配向方向に垂直な方向への熱伝導性よりも著しく高い。ここで、本発明の複合体は、カーボンナノチューブの配向方向の熱伝導率が $0.15\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上、より好適には $0.5\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上である。

#### 【0024】

本発明のゴム-カーボンナノチューブ複合体は、例えば、以下のようにして製造することができる。まず、ゴム成分とカーボンナノチューブとを混練する。ここで、ゴム業界で通常使用される配合剤を適宜配合して混練することができる。

#### 【0025】

次に、上記混練物を加熱して粘性を低下させた後、押出機から低温側へ押し出すと共に、該押出物に張力を掛けて延伸させ、低温側で固化させる。ここで、押出速度（単位時間当りの押出物の長さ）より速い延伸速度（単位時間当りの延伸物の長さ）に相当する張力を押出物にかけることにより、カーボンナノチューブが長手方向に配向される。張力の上限は、延伸された押出物の切断が防止される程度のものである。

#### 【0026】

以下に、図を参照しながら、本発明の複合体を更に詳細に説明する。図1は、本発明のゴム-カーボンナノチューブ複合体よりなる棒状部材の一例を示す略線斜視図である。図2は、カーボンナノチューブ同士が接触する部分の一例を示す略線側面図である。

#### 【0027】

図1において、ゴム-カーボンナノチューブ複合体よりなる棒状部材1は、ゴム成分2中にその軸線方向に沿って配向された複数のカーボンナノチューブ3を有し、これらのカーボンナノチューブ3の少なくとも一部は互いに接触し、棒状部材1の一方の端面4Aからもう一方の端面4Bまで連続して延在している。

#### 【0028】

互いに隣接するカーボンナノチューブ3は、例えば図2に示すように、L1、

L2及びL3で外周面同士が接触している。該接触により、高熱伝導性の物質であるカーボンナノチューブによる熱伝達経路が形成される。

#### 【0029】

##### 【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

#### 【0030】

(実施例1～12)

表1に示す配合内容を有する種々のゴム組成物を調製した。次に、該ゴム組成物夫々を混練後、押出機から押出速度10m/分で押出すと同時に、0～200N/mm<sup>2</sup>の張力を掛け延伸速度15m/分で延伸し、続いて加硫してカーボンナノチューブが配向した直径1mmの糸状ゴム-カーボンナノチューブ複合体を製造した。

#### 【0031】

(従来例1～3)

カーボンナノチューブを配合しない以外、実施例1、5又は9と同様のゴム組成物を混練後、張力を掛けることなく押出し、加硫して糸状加硫ゴムを製造した。

#### 【0032】

(比較例1～3)

実施例1、5又は9と同じ配合のゴム組成物を調製し、混練後、張力をかけることなく押出機より押出し、加硫して糸状ゴム-カーボンナノチューブ複合体を製造した。

#### 【0033】

上記実施例及び比較例で得られたゴム-カーボンナノチューブ複合体、並びに従来例で得られた加硫ゴムの熱伝導率を、京都電子(株)製迅速熱伝導率計QTM-500を用いて測定して、表1に示す結果を得た。

#### 【0034】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	従来例1	比較例1
ブチルゴム(IIIR)	(質量部)	100	100	100	100	100	100
カーボンナノチューブ *1		50	40	30	20	0	50
カーボンブラック *2		0	10	20	30	50	0
アロマオイル		10	10	10	10	10	10
亜鉛華		3	3	3	3	3	3
ステアリン酸		1	1	1	1	1	1
老化防止剤 *3		1	1	1	1	1	1
加硫促進剤 *4		1	1	1	1	1	1
硫黄		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
熱伝導率	(W/m・K)	3.7	3.2	2.3	1.6	1.1	2.5

(続き)

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	従来例2	比較例2
NR	(質量部)	100	100	100	100	100	100
カーボンナノチューブ *1		50	40	30	20	0	50
カーボンブラック *2		0	10	20	30	50	0
アロマオイル		10	10	10	10	10	10
亜鉛華		3	3	3	3	3	3
ステアリン酸		1	1	1	1	1	1
老化防止剤 *3		1	1	1	1	1	1
加硫促進剤 *4		1	1	1	1	1	1
硫黄		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
熱伝導率	(W/m・K)	3.4	2.8	2.1	1.5	1.2	2.2

(続き)

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	従来例3	比較例3
NR	(質量部)	50	50	50	50	50	50
BR		50	50	50	50	50	50
カーボンナノチューブ *1		50	40	30	20	0	50
カーボンブラック *2		0	10	20	30	50	0
アロマオイル		10	10	10	10	10	10
亜鉛華		3	3	3	3	3	3
ステアリン酸		1	1	1	1	1	1
老化防止剤 *3		1	1	1	1	1	1
加硫促進剤 *4		1	1	1	1	1	1
硫黄		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
熱伝導率	(W/m・K)	3.5	3.0	2.1	1.6	1.2	2.1

\*1 昭和電工社製、気相法炭素繊維VGCF(登録商標)

\*2 HAF級カーボンブラック

\*3 N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

\*4 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

【0035】

【発明の効果】

本発明によれば、カーボンナノチューブが所定の方向に配向すると共に、少なくとも一部のカーボンナノチューブが互いに接触し、配向方向に直交する二平面で区切られる両端間で一端から他端まで連続しているゴム-カーボンナノチューブ複合体が提供でき、該複合体は、カーボンナノチューブの配向方向の熱伝導率が著しく高い。従って、該複合体を、変形の繰り返しにより熱が発生し易いゴム部材に適用することにより、発生した熱が速やかに放熱され、ゴム部材が高温になり劣化するのを防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のゴム-カーボンナノチューブ複合体よりなる棒状部材の一例を示す略線斜視図である。

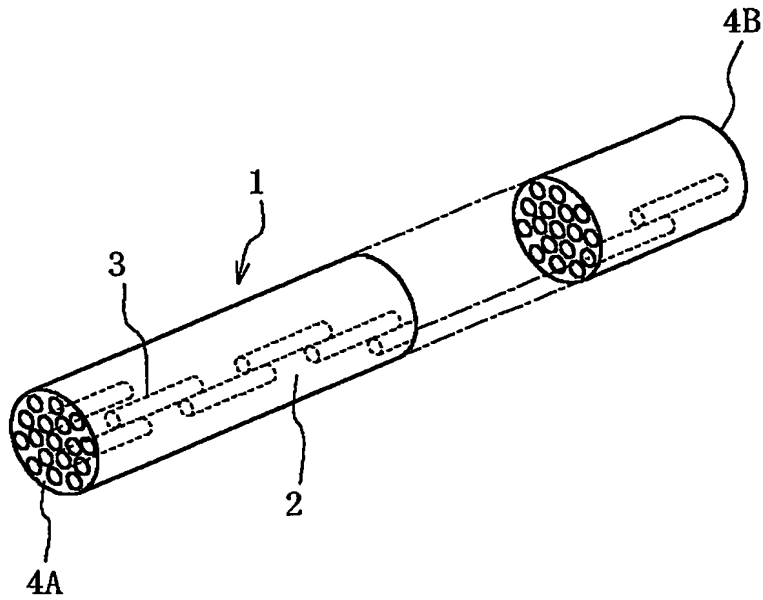
【図 2】 カーボンナノチューブ同士が接触する部分の一例を示す略線側面図である。

【符号の説明】

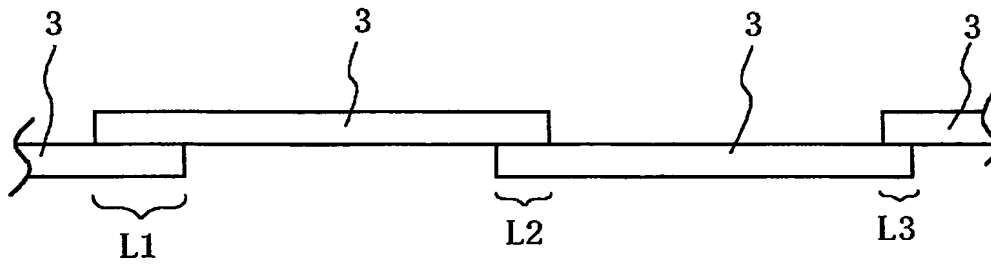
- 1 棒状部材
- 2 ゴム成分
- 3 カーボンナノチューブ
- 4 A、4 B 棒状部材の端面
- L 1、L 2、L 3 カーボンナノチューブ同士の接触部分

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 多量の充填材を配合することなく、熱伝導性を著しく向上させたゴム複合体を提供する。

【解決手段】 ゴム成分と複数のカーボンナノチューブとを含んでなるゴム-カーボンナノチューブ複合体において、該カーボンナノチューブが前記複合体中で所定の方向に配向すると共に、少なくとも一部のカーボンナノチューブが互いに接触し、配向方向に直交する二平面で区切られる両端間で一端から他端まで連続していることを特徴とするゴム-カーボンナノチューブ複合体である。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 8 5 4 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 7 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

氏 名

株式会社ブリヂストン

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**